

水素を吸蔵したNi-ZrならびにAl-Y系アモルファス合金の短範構造

著者	林 範行
号	1052
発行年	1986
URL	http://hdl.handle.net/10097/9788

氏 名	林 範 行
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 61 年 6 月 11 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属材料工学専攻
学 位 論 文 題 目	水素を吸蔵した Ni-Zr ならびに Al-Y 系アモルファス合金の短範囲構造
指 導 教 官	東北大学教授 鈴木 謙爾
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 平林 真 東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 増本 健

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

アモルファス合金は結晶金属の諸性質とは極めて異なる優れた性質を有することがあるため、基礎ならびに応用開発研究が近年活発に行われ、幅広い材料分野での実用化が検討されている。

金属-金属系アモルファス合金では、水素原子との親和力の強い元素と弱い元素を適当に組み合わせることにより、水素吸蔵アモルファス合金が得られている。しかしながら、結晶の場合と異なり、アモルファス合金中に水素が吸蔵される機構あるいは水素原子の占める位置等に関する基礎研究の例は極めて少ないのが現状である。

本研究では、高エネルギー物理学研究所ブースター利用施設に設置されているブースター・シンクロトロンにより加速された 500 MeV 陽子ビームを用いた核破砕反応で得られる白色パルス中性子が熱外領域に高い強度をもつことおよび中性子に対する重水素原子の干渉性散乱振幅が大きいことを利用し、中性子全散乱測定法を用いて構造因子を高波数領域まで高精度に求めることにより、水素を吸蔵したアモルファス合金の短範囲構造を精密に調べ、水素貯蔵材料および水素エネルギー変換材料開発のための基礎の確立に貢献することを目的とするものである。

第 2 章 実験方法

本章では、アモルファス物質の原子分布の記述法および短範囲構造の高分解能観察に対する中性

子全散乱測定法の有効性ならびにデータ解析法について詳述した。また、実験に用いた中性子全散乱測定装置の概要ならびに特徴についても言及している。

第3章 $\text{Ni}_{.50}\text{Zr}_{.50}$ アモルファス合金の短範囲構造

水素を吸蔵する前のアモルファス合金の短範囲構造を調べるために、同位体置換法を用いた中性子全散乱測定により $\text{Ni}_{.50}\text{Zr}_{.50}$ アモルファス合金の部分構造を精密に決定した結果、その短範囲構造は対応する組成の NiZr 化合物結晶のそれに類似しており、化学的短範囲構造が存在することが明らかになった。また、部分構造が求められている他の金属-金属系アモルファス合金に対して短範囲規則度パラメーターの算出を試みた結果からも同様の結論が得られたため、本研究においては、水素を吸蔵する前のアモルファス合金の短範囲構造は対応あるいは近接する組成の化合物結晶のそれに近いものであるとして考察を行った。

さらに、 $\text{Ni}_{.50}\text{Zr}_{.50}$ アモルファス合金においては、第2隣接以降の Ni-Ni 同種原子対に強い相関が見られることが結晶の場合と異なる特徴であることもわかった。

第4章 水素を吸蔵した Ni-Zr 系アモルファス合金の短範囲構造

水素を吸蔵した Ni-Zr 系アモルファス合金に対して中性子全散乱測定より得られた構造因子には、図1に示すように、吸蔵水素量の増加に伴い著しい変化が生じることが観察された。

この合金系においては、図2に示すように、水素原子は低吸蔵水素量においてはそれとの親和力の高い Zr 原子のみから構成される四面体空隙を占有し、吸蔵水素量の増加に伴い Zr 原子が Ni 原子により置換された四面体空隙をも同時に占有することが明らかになった。また、多面体を構成する元素ならびに多

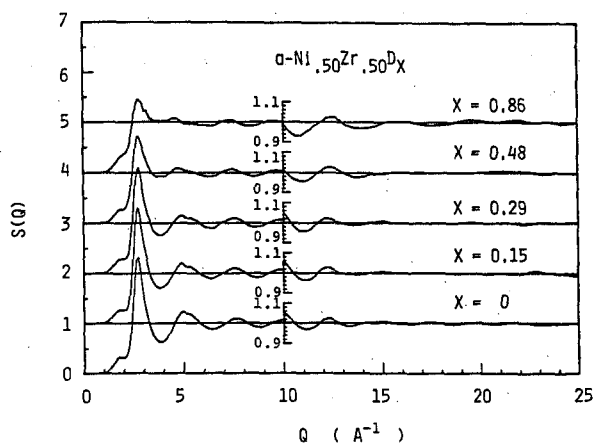


図1 $\text{Ni}_{.50}\text{Zr}_{.50}\text{D}_x$ アモルファス合金の構造因子

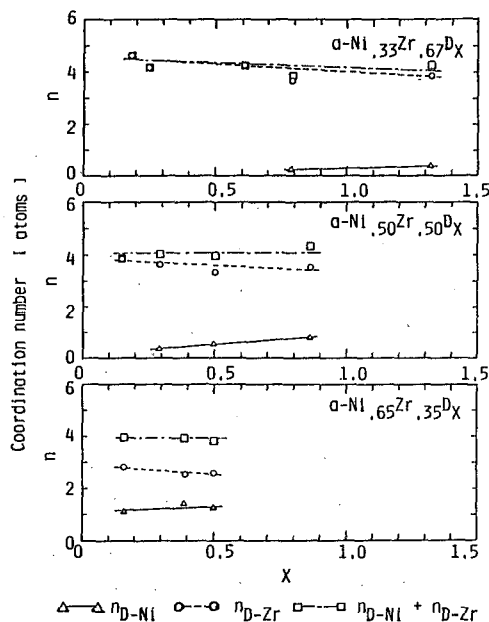


図2 水素を吸蔵した Ni-Zr 系アモルファス合金における水素原子の周りの最隣接の金属原子の配位数

面体の種類に合金組成依存性が存在することもわかった。さらに、 $\text{Ni}_{.50}\text{Zr}_{.50}$ アモルファス合金において水素原子が占有する多面体空隙の吸蔵水素量依存性は、合金組成の等しい NiZr 結晶水素化物のそれと異なることも明らかになった。この理由としては、アモルファス合金では結晶と異なり長範囲周期構造が存在せず乱れた構造をとるために水素が吸蔵される位置エネルギーの幅が広がるためであると推察され、このことは、水素吸蔵時の PCT 曲線にプラトーが生じないという報告からも支持されるものと考えられる。

また、水素-Zr および Zr-Zr 原子対の距離それぞれ $\sim 2.1 \text{ \AA}$ および $\sim 3.3 \text{ \AA}$ から推定された Ni-Zr 系アモルファス合金中に吸蔵された水素原子の環境は、安定な結晶水素化物である ZrH_2 のそれに類似していることが明らかとなった。

第 5 章 水素を吸蔵した Al-Y 系アモルファス合金の短範囲構造

中性子全散乱測定より得られた水素を吸蔵した Al-Y 系アモルファス合金の構造因子には、図 3 に示すように、高吸蔵水素量になると $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ の領域に極めて強い小角散乱が生じることが見い出された。また、X 線小角散乱測定においてはそれが見られないことから、高吸蔵水素量になると合金中の水素原子の濃度分布に揺らぎが生じるものと結論された。この揺らぎの程度を換算したところ、水素原子が球状に揺らいで分布しているとしたときの直径は 10 \AA 程度であることがわかった。

水素を吸蔵した Al-Y 系アモルファス合金においては、図 4 に示すように、水素原子は合金組成および吸蔵水素量によらずそれとの親和力の高い Y 原子のみから構成される多面体空隙を占有し、吸蔵水素量の増加に伴い六配位多面体空隙から四面体空隙へと占有する多面体空隙の種類が変化することが明らかになった。このように Ni-Zr 系と Al-Y 系とで異なる挙動が見られたことは、 NiZr ならびに AlY 化合物結晶の結晶構造が全く同一であるために、

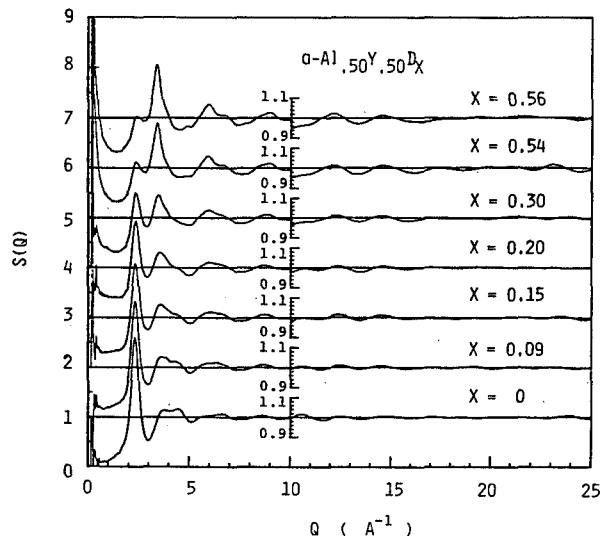


図 3 $\text{Al}_{.50}\text{Y}_{.50}\text{D}_x$ アモルファス合金の構造因子

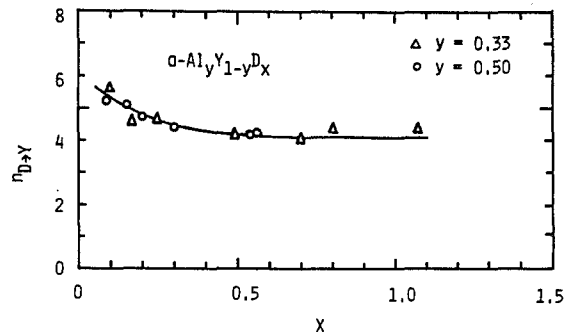


図 4 水素を吸蔵した Al-Y 系アモルファス合金の水素原子の周りの最隣接の Y 原子の配位数

第3章で得られた結果からアモルファスにおいてもその短範囲構造は対応する組成の化合物結晶のそれに類似していると考えてよいことからすると、極めて不自然な現象である。このことは、Al-Y系アモルファス合金においては、Y原子の水素原子に対する親和力が極めて高いために、水素を吸蔵することにより水素原子の周りにY原子のみが配位するような短範囲構造の局所的変化が生じることに起因すると考えられるとともに、高吸蔵水素量における中性子全散乱測定より得られた構造因子に小角散乱が生ずることも関連があるものと推察される。

また、Ni-Zr系の場合と同様に、水素-YおよびY-Y原子対の距離それぞれ $\sim 2.3 \text{ \AA}$ および $\sim 3.7 \text{ \AA}$ から推定されたAl-Y系アモルファス合金中に吸蔵された水素原子の環境は、安定な結晶水素物である YH_3 のそれに近いことが明らかとなった。

第6章 水素を吸蔵したNi-ZrならびにAl-Y系アモルファス合金の密度 および吸蔵水素原子の体積と短範囲構造

水素を吸蔵したNi-ZrならびにAl-Y系アモルファス合金の密度をアルキメデス法により測定した結果、前者では吸蔵水素量の増加に伴い密度が減少する傾向を示すのに対し、後者では低吸蔵水素量の時にそれが一定かあるいは増加そして高吸蔵水素量になると減少する傾向を示すことが明らかになった。

また、密度の測定値からアモルファス合金中に吸蔵された水素原子の体積を算出した結果、Al-Y系では吸蔵水素量が零に近づくにつれそれが負に近づく傾向、すなわち、体積が収縮する傾向を示すことが明らかになった。また、高吸蔵水素量になると、吸蔵された水素原子の体積はNi-ZrならびにAl-Y系においてはそれぞれ ZrH_2 ならびに YH_3 結晶水素化合物における水素原子の体積の値に近づくことがわかった。

以上、中性子全散乱測定より得られた短範囲構造に関する知見とアルキメデス法により求められた密度から得られたそれとに良い対応が見られることが明らかになった。

第7章 ま と め

本論文の結論として、第1章から第6章までの結果を総括した。

審 査 結 果 の 要 旨

アモルファス合金の水素吸蔵は、結晶合金に比べていくつかの特異な挙動を示すことが知られている。しかし、複雑な不規則原子構造のため、アモルファス合金における水素吸蔵の原子尺度的機構はほとんど明らかにされていない。著者は、パルス中性子全散乱実験によりアモルファス合金中に吸蔵される水素原子の局所環境を解明する研究を行った。

本論文はそれらの成果をまとめたもので、全文7章より成る。

第1章は序論である。

第2章では、高エネルギー物理学研究所スパレーション・パルス中性子源を用いる全散乱実験の方法ならびにデータ解析の手順を述べている。

第3章では、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ アモルファス合金の部分構造を同位体置換を用いて高精度に分離し、Ni-Ni 同種原子対相関における優勢な中距離秩序の存在ならびにNi-Zr 異種原子対相関における化学的短範囲秩序の対応する結晶合金との類似性を見い出している。

第4章では、Ni-Zr 系アモルファス合金に吸蔵された水素原子はZr原子のみから成る4配位位置を優先的に占有しようとするが、アモルファス合金中のNi原子ならびに吸蔵水素量の増大にともない順次一部Ni原子を含有する4配位位置をも占有するようになることを解明している。

第5章では、Al-Y系アモルファス合金に吸蔵される水素原子はY原子のみに隣接する位置を占有し、水素原子のまわりのY原子の配位数は吸蔵水素量の増加にともない6配位から4配位へ連続的に変化し、水素原子分布に数原子程度のゆらぎが生ずることを見い出している。これは顕著な成果である。

第6章では、アモルファス合金中の水素原子の有効体積を密度測定から導出し、短範囲構造との関連を論じている。

第7章はまとめである。

以上要するに本論文は、Ni-Zr系ならびにAl-Y系アモルファス合金に吸蔵される水素原子の位置と合金組成ならびに吸蔵水素量の関係を明らかにし、水素吸蔵の微視的機構に新しい知見を与えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。